

Birch, Stewart, Kolasch & Birch

#5
703-205-8000

0020-4699P

日本国特許庁 YOSHIOKA, Kazunari et al.

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

4/18/00
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 4月19日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第110809号

出願人
Applicant(s):

住友ゴム工業株式会社

JC690 U.S. PRO
09/551871
04/18/00



2000年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦

出証番号 出証特2000-3010523

【書類名】 特許願
【整理番号】 165376
【提出日】 平成11年 4月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A63B 37/00
【発明の名称】 マルチピースソリッドゴルフボール
【請求項の数】 5
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加西市野田町247
【氏名】 吉田 一成
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町住吉2-8-11 ユートピア魚住
405号
【氏名】 森山 圭治
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県明石市大久保町江井島1647-4 大久保スカ
イハイツ
【氏名】 岩見 聰
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町清水41-1 住友ゴム魚住寮N4
15
【氏名】 大濱 啓司
【特許出願人】
【識別番号】 000183233
【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100062144
【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葵

【選任した代理人】

【識別番号】 100088801

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 宗雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705858

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マルチピースソリッドゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層コア(1)および外層コア(2)から成るコア(4)と該コア上に形成された1層以上のカバー(3)とから成るマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、

該内層コア(1)が、直径30~40.4mmおよびJIS-C硬度による表面硬度60~85を有し、JIS-C硬度による中心硬度が表面硬度より5~30だけ小さく、

該外層コア(2)が、厚さ0.2~1.3mmを有し、JIS-C硬度による表面硬度が該内層コアの表面硬度より2~30だけ小さい

ことを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項2】 前記外層コア(2)がポリブタジエン、共架橋剤、有機過酸化物および充填材を必須成分として含有するゴム組成物から成る請求項1記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項3】 前記外層コアの共架橋剤がメタクリル酸マグネシウムである請求項2記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項4】 前記外層コア(2)が厚さ0.2~0.9mmを有する請求項1記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項5】 前記カバー(3)の最外層が、厚さ1.0~3.0mmおよびショアD硬度による表面硬度58~75を有する請求項1記載のマルチピースソリッドゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、打撃時にゴルフクラブのヘッドスピードの高いゴルファーでも低いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時に非常にソフトで良好な打球感を有し、しかもヘッドスピードの低いゴルファーによる打撃時にも、高い反発特性と高打出角化の実現により優れた飛行性能を有するマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴルフボールの開発の歴史において、まず登場したのが糸巻きゴルフボールである。糸巻きゴルフボールは、中心の固体または液体の芯部上に、糸ゴムを高延伸力下に巻き付けて糸巻きコアを形成し、これに厚さ1~2mmのバラタ等によるカバーで被覆して形成される。

【0003】

次に登場したのが、ツーピースソリッドゴルフボールと呼ばれるもので、一体成形されたゴム製コアをアイオノマー樹脂等の熱可塑性樹脂製のカバーで被覆したものである。ツーピースソリッドゴルフボールは、簡単な構造を有しているので、製造が容易で、かつ高い反発特性と優れた耐久性を有し、アマチュアゴルファーを中心に広く受け入れられた。しかしながら、ツーピースソリッドゴルフボールは、糸巻きゴルフボールに比べて硬いため、打球感が悪いという欠点があった。

【0004】

近年ではツーピースソリッドゴルフボールにおいて、糸巻きゴルフボールに近い打球感を得るため、ソフトタイプのツーピースゴルフボールも提案されている。しかしながら、そのようなツーピースゴルフボールを得るために、軟らかいコアを使用する必要があり、それによってボールの反発性能が低下するため、ツーピースソリッドゴルフボールの特徴である飛距離が低下すると共に耐久性も低下する。

【0005】

そこで、ツーピースソリッドゴルフボールのコアとカバーの間に中間層を設けてスリーピースにして、飛行性能と打球感を両立させる試みが多数なされており、現在ではこのスリーピース構造を有するゴルフボールが主流となっている。このスリーピースソリッドゴルフボールは、中間層としてゴム素材を用いるか、熱可塑性樹脂を用いるかによって、2種類に分類することができる。

【0006】

例えば、ゴム素材、即ちツーピースソリッドゴルフボールのゴム製コアと同様

の組成から成る加硫ゴムを中間層に用いて2層構造コアとしたスリーピースソリッドゴルフボールが、特開平2-228978号公報、特開平8-332247号公報、特開平9-322948号公報、特開平10-216271号公報等に開示されている。これらに記載のゴルフボールは、いずれも中間層の厚さが1.5mm以上と比較的厚く制御されていることが特徴であるが、この中間層が内層コアより硬いか軟らかいかによって更に2種類に分けることができる。

【0007】

特開平2-228978号公報および特開平8-332247号公報に記載のゴルフボールは、中間層が内層コアより硬いタイプであって、中間層の厚さが大きく硬いため、飛行性能は優れるものの打球感が劣る。そこで、ソフトな打球感を得るためにコアを極端に軟らかいものとしている。しかしながら、このような構造を有するゴルフボールは、打撃時にゴルフクラブのヘッドライトスピードの高いゴルファーがソフトな打球感が得られるように設計すると、ヘッドライトスピードの低いゴルファーには硬い打球感となり、逆にヘッドライトスピードの低いゴルファーが打撃時にソフトな打球感が得られるように設計すると、ヘッドライトスピードの高いゴルファーには重い打球感となる。また、ドライバーでの打撃時にソフトな打球感が得られるように設計しても、ショートアイアンやパターでの打撃時には硬い打球感となる。加えて、このようなゴルフボールは総じて耐久性が劣るという欠点を有する。

【0008】

また、特開平9-322948号公報および特開平10-216271号公報に記載のゴルフボールは、中間層が内層コアより軟らかいタイプであって、大きく反発特性が低下し、特に打撃時のヘッドライトスピードの低いゴルファーでは飛距離が低下する。

【0009】

中間層として熱可塑性樹脂を用いたスリーピースソリッドゴルフボールが、例えば特開平9-313643号公報、特開平7-24084号公報、特公平4-48473号公報等に開示されている。これらのゴルフボールの中でも、特開平9-313643号公報に記載のゴルフボールは、中間層が内層コアより硬いタイプであって、前述の加硫ゴムを用いた硬いタイプの中間層を有するスリーピースソリッドゴルフボールに比較すると、飛行性能を低下させずに、打撃時のヘッドライトスピードの高低に関係なくすべ

てのゴルファーがソフトな打球感を得ることができるが、ショートアイアンからパターでの打撃時には打球感が低下する。

【0010】

特開平7-24084号公報および特公平4-48473号公報に記載のゴルフボールは、中間層が内層コアより軟らかいタイプであって、前述の加硫ゴムを用いた軟らかいタイプの中間層を有するスリーピースソリッドゴルフボールに比較すると反発特性の低下は抑制され、上記の熱可塑性樹脂を用いた硬いタイプの中間層を有するスリーピースソリッドゴルフボールに比較するとショートアイアンからパターでの打撃時の打球感は向上する。しかしながら、ボールの表面に近い部分での部分変形が大きいため、接触面積が大きくなりスピンドル量が増加し、上記の熱可塑性樹脂を用いた硬いタイプの中間層を有するスリーピースソリッドゴルフボールに比較すると飛距離が低下する。更に、打撃時のヘッドライトスピードの高いゴルファーには重い打球感となる。

【0011】

このように、これまでのスリーピースソリッドゴルフボールにおいては、打撃時のゴルフクラブのヘッドライトスピードの高いゴルファーにとって性能の優れたゴルフボールであっても、ヘッドライトスピードの低いゴルファーには適していない場合や、その逆の場合などがあり、すべてのゴルファーに適しているゴルフボールはなかった。また、ヘッドライトスピードの低いゴルファーにとっても長い飛距離が得られ適したゴルフボールであっても、アイアンクラブやパターでの打撃時には硬い打球感を示すといった問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来のソリッドゴルフボールの有する問題点を解決し、打撃時にゴルフクラブのヘッドライトスピードの低いゴルファーでも高いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時にソフトで良好な打球感を有し、しかも高い反発特性と高打出角化の実現により飛行性能を向上させたマルチピースソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を解決すべく銳意研究を重ねた結果、内層コアおよび外層コアから成るコアと該コア上に形成された1層以上のカバーとから成るマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、内層コアの直径、表面硬度および硬度分布、外層コアの厚さおよびコアの硬度分布を特定範囲に規定することにより、打撃時のヘッドスピードの低いゴルファーでも高いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時にソフトで良好な打球感を有し、しかも高い反発特性と高打出角化の実現により飛行性能を向上させ得ることを見い出し、本発明を完成した。

【0014】

即ち、本発明は、内層コア(1)および外層コア(2)から成るコア(4)と該コア上に形成された1層以上のカバー(3)とから成るマルチピースソリッドゴルフボールにおいて、

該内層コア(1)が、直径30～40.4mmおよびJIS-C硬度による表面硬度60～85を有し、JIS-C硬度による中心硬度が表面硬度より5～30だけ小さく、

該外層コア(2)が、厚さ0.2～1.3mmを有し、JIS-C硬度による表面硬度が該内層コアの表面硬度より2～30だけ小さいことを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

【0015】

更に、本発明を好適に実施するために、カバー(3)の最外層が厚さ1.0～3.0mmおよびショアD硬度による表面硬度58～75を有し、外層コア(2)が厚さ0.2～0.9mmを有することが好ましい。

【0016】

以下、図1を用いて本発明のゴルフボールについて更に詳しく説明する。図1は、本発明のゴルフボールの1つの態様を示す概略断面図である。図1に示すように、本発明のゴルフボールは内層コア(1)と該内層コア上に形成された外層コア(2)とから成るコア(4)と、該コアを被覆する1層以上のカバー(3)とから成る。但し、図1では説明をわかりやすくするため、1層のカバー(3)を有するゴル

フボール、即ちスリーピースソリッドゴルフボールとした。

【0017】

上記コア(4)は内層コア(1)および外層コア(2)共に、ポリブタジエンに共架橋剤、有機過酸化物および充填材を必須成分として含有するゴム組成物を加熱加圧成形して製造することを必要とする。ポリブタジエンは、従来からソリッドゴルフボールのコアに用いられているものであればよいが、特にシス-1,4-結合少なくとも40%以上、好ましくは80%以上を有するいわゆるハイシスポリブタジエンゴムが好ましく、所望により上記ポリブタジエンゴムには、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ステレンポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(E P D M)等を配合してもよい。

【0018】

共架橋剤としては、アクリル酸またはメタクリル酸等のような炭素数3～8個の α , β -不飽和カルボン酸の、亜鉛、マグネシウム塩等の一価または二価の金属塩、またはそれらとアクリルエステルやメタクリルエステルとのブレンド等が挙げられるが、内層コアには高い反発性を付与するアクリル酸亜鉛が好適であり、外層コアには金型離型性の良好なメタクリル酸マグネシウムが好適である。配合量はポリブタジエン100重量部に対して、5～70重量部、好ましくは10～50重量部である。70重量部より多いと硬くなり過ぎて打球感が悪くなり、5重量部未満では、適当な硬さにするために有機過酸化物の量を増加しなければならず反発が悪くなり飛距離が低下する。

【0019】

有機過酸化物としては、例えばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド等が挙げられ、ジクミルパーオキサイドが好適である。配合量はポリブタジエン100重量部に対して0.2～7.0重量部、好ましくは0.5～5.0重量部である。0.2重量部未満では軟らかくなり過ぎて反発が悪くなり飛距離が低下する。7.0重量部を越えると適切な硬さにするために共架橋剤の量を減少しなければならず反発が悪くなり飛距離が低下する。

【0020】

充填材としては、ソリッドゴルフボールのコアに通常配合されるものであればよく、例えば無機充填材、具体的には、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム等が挙げられ、高比重金属充填材、例えばタンクスチタン粉末、モリブデン粉末等およびそれらの混合物と併用してもよい。配合量は、それぞれポリブタジエン100重量部に対して3～50重量部、好ましくは10～30重量部である。3重量部未満では重量調整が難しく、50重量部を越えるとゴムの重量分率が小さくなり反発が低くなり過ぎる。

【0021】

更に本発明のゴルフボールの内層コアおよび外層コアには、老化防止剤またはしゃく解剤、その他ソリッドゴルフボールのコアの製造に通常使用し得る成分を適宜配合してもよい。配合量は、ポリブタジエン100重量部に対して、老化防止剤は0.1～1.0重量部、しゃく解剤は0.1～5.0重量部であることが好ましい。

【0022】

本発明のゴルフボールに用いられる2層コアの製造方法を、図2～図3を用いて説明する。図2は、本発明のゴルフボールに用いられる外層コア成形用金型の1つの態様を示す概略断面図である。図3は、本発明のゴルフボールに用いられるコア成形用金型の1つの態様を示す概略断面図である。まず、上記内層コア用ゴム組成物を、押出機を用いて円筒状の未加硫内層コアに成形する。次いで、図2に示すような半球状キャビティを有する半球状金型(5)と内層コアと同形の半球凸部を有する中子金型(6)とを用いて、上記外層用ゴム組成物を、例えば120～160℃で2～30分間加熱プレスして、加硫半球殻状外層コア(7)を成形する。続いて、図3に示すような上下2つのコア用金型(8)を用いて、上記未加硫内層コア(9)を上記半球殻状外層コア(7)2個で挟んで、例えば140～180℃で10～60分間一体加硫成形して、内層コア(1)と該内層コア上に形成された外層コア(2)とから成るコア(4)を形成する。

【0023】

本発明では、内層コア(1)の直径を30～40.4mm、好ましくは34.2～39.4mm、より好ましくは35.6～38.6mmとするが、30mmより小さいと、外層コアまたはカバー

を所望の厚さより厚くする必要があり、その結果、反発性が低下するか、または打球感が硬く悪いものとなる。また内層コアの直径が40.4mmより大きいと、外層コアまたはカバーを所望の厚さより薄くする必要があり、その結果、外層コアの効果が十分發揮されなくなる。

【0024】

また、本発明では、内層コアのJIS-C硬度による表面硬度を60～85、好ましくは70～84、より好ましくは72～82とするが、60より小さいと、打球感が重くなると共に、軟らかくなり過ぎて反発性能が低下し、飛距離が低下する。また、85より大きいと、硬い芯のある悪い打球感となる。

【0025】

更に本発明では、内層コアのJIS-C硬度による中心硬度が表面硬度より5～30、好ましくは6～20、より好ましくは7～15だけ小さいことを要件とするが、上記硬度差が5より小さいと、芯のある悪い打球感となり、打出角が小さくなつて飛距離が低下する。また、上記硬度差が30より大きくなると、打球感が重く悪くなり、反発性が低下して飛距離が低下する。内層コアのJIS-C硬度による中心硬度は、50～80、好ましくは60～75であり、50より小さいと、打球感が重くなると共に、軟らかくなり過ぎて反発性が低下し、飛距離が低下する。また、80より大きいと、硬い芯のある悪い打球感となり、反発性は有するものの打出角が小さくなつて飛距離が低下する。尚、内層コアの中心硬度とは、上記のように内層コアと外層コアを一体加硫成形して形成したコアを、通常2等分切断し、コアの中心位置で測定した硬度を意味する。また、内層コアの表面硬度とは、上記コア成形後、外層コアを剥ぎとて露出した内層コアの表面で測定した硬度を意味する。

【0026】

本発明では、外層コア(2)の厚さを0.2～1.3mm、好ましくは0.2～0.9mm、より好ましくは0.3～0.8mmとするが、0.2mmより小さいと、外層コアの効果が十分發揮されず、硬くて悪い打球感となり、低打出角となり飛距離が低下する。1.3mmより大きいと、打球感が重くなると共に、反発性が低下し、打撃時の変形量も大きいためゴルフクラブとの接触面積が大きくなりスピンドル量が増加して飛距離が低下する。

【0027】

更に、本発明では、外層コア(2)の表面硬度が内層コア(1)の表面硬度より2～30、好ましくは4～20、より好ましくは5～15だけ小さいことを要件とする。両者の硬度差が2より小さくなると、打球感が硬く悪いものとなり、特にショートアイアンクラブ、パターでの打撃時に打球感が悪いものとなる。逆に、上記硬度差が30より大きくなり過ぎると、反発性が低下して、変形量も大きくなりスピンドル量が増加して飛距離が低下する。また、本発明では、外層コアのJIS-C硬度による表面硬度は83～50、好ましくは80～60であることが望ましいが、50より小さないと、打出角が低く、反発性能も低下し、飛距離が低下する。83より大きいと、硬くなり過ぎて打球感が悪くなる。ここで、外層コアの表面の硬度とは、上記のように内層コアと外層コアを一体加硫成形して形成した2層構造を有するコアの表面硬度を意味する。

【0028】

前述のように、本発明の外層コア(2)は、内層コア(1)と同様にポリブタジエン、共架橋剤、有機過酸化物および充填材を必須成分として含有するゴム組成物を加熱成形して形成されることを要件とする。このように、外層コア(2)が、アイオノマー樹脂、熱可塑性エラストマー、ジエン系共重合体等の熱可塑性樹脂から構成されるのではなく、上記ゴム組成物の加熱成形体から構成されることによって、反発性が向上する。また、熱可塑性樹脂を用いる場合には射出成形法が考えられるが、前述のように本発明の外層コア(2)は非常に薄い厚さ0.2～1.3mmを有するため、射出成形法による製造は困難である。更に、内層コア(1)と外層コア(2)との両層が同様の加硫ゴム組成物から成るために、両層間の優れた密着性により耐久性も向上する。更に、周知の通り、ゴムは樹脂に比較して、常温以下の低温領域での性能低下が小さいため、それを用いた本発明の外層コアは低温反発特性が優れる。

【0029】

次いで、上記コア(4)上にはカバー(3)を被覆する。本発明では、カバー(3)は生産性の観点から単層構造（即ちスリーピースソリッドゴルフボール）が好ましいが、2層以上の多層構造を有してもよい。カバー(3)のうち、最外層カバーの

厚さを1.0~3.0mm、好ましくは1.5~2.6mm、より好ましくは1.8~2.4mmとするが、1.0mmより小さいと反発性が低下して飛距離が低下し、3.0mmより大きいと打球感が硬くて悪くなる。また本発明では、最外層カバーのショアD硬度による表面硬度を58~75、好ましくは63~75、より好ましくは66~75とするが、58より小さくと、高スピントとなると共に反発性が低下して飛距離が低下する。また、上記最外層カバー表面硬度が75より大きくなると、打球感が硬くて悪くなる。ここで、カバー硬度とは、上記のようにして形成した2層構造を有するコア上にカバーを被覆形成し、得られたゴルフボール表面の硬度を意味する。

【0030】

本発明のカバー(3)は熱可塑性樹脂、特に通常ゴルフボールのカバーに用いられるアイオノマー樹脂を基材樹脂として含有する。上記アイオノマー樹脂としては、エチレンと α, β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したもの、またはエチレンと α, β -不飽和カルボン酸と α, β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したものである。上記の α, β -不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられ、特にアクリル酸とメタクリル酸が好ましい。また、 α, β -不飽和カルボン酸エステル金属塩としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチルエステル等が用いられ、特にアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルが好ましい。上記エチレンと α, β -不飽和カルボン酸との共重合体中や、エチレンと α, β -不飽和カルボン酸と α, β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を中和する金属イオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、錫、ジルコニウム、カドミウムイオン等が挙げられるが、特にナトリウム、亜鉛、マグネシウムイオンが反発性、耐久性等からよく用いられ好ましい。

【0031】

上記アイオノマー樹脂の具体例としては、それだけに限定されないが、ハイミ

ラン1555、1557、1605、1652、1702、1705、1706、1707、1855、1856(三井デュポンポリケミカル社製)、サーリン8945、サーリン9945、サーリンAD8511、サーリンAD8512、サーリンAD8542(デュポン社製)、IOTEK 7010、8000(エクソン(Exxon)社製)等を例示することができる。これらのアイオノマーは、上記例示のものをそれぞれ単独または2種以上の混合物として用いてもよい。

【0032】

更に、本発明のカバー(3)の好ましい材料の例としては、上記のようなアイオノマー樹脂のみであってもよいが、アイオノマー樹脂と熱可塑性エラストマーやジエン系ブロック共重合体等の1種以上とを組合せて用いてもよい。上記熱可塑性エラストマーの具体例として、例えば東レ(株)から商品名「ペバックス」で市販されている(例えば、「ペバックス2533」)ポリアミド系熱可塑性エラストマー、東レ・デュポン(株)から商品名「ハイトレル」で市販されている(例えば、「ハイトレル3548」、「ハイトレル4047」)ポリエステル系熱可塑性エラストマー、武田バーディッシュ(株)から商品名「エラストラン」で市販されている(例えば、「エラストランET880」)ポリウレタン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0033】

上記ジエン系ブロック共重合体は、ブロック共重合体または部分水添ブロック共重合体の共役ジエン化合物に由来する二重結合を有するものである。その基体となるブロック共重合体とは、少なくとも1種のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと少なくとも1種の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとから成るブロック共重合体である。また、部分水添ブロック共重合体とは、上記ブロック共重合体を水素添加して得られるものである。ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-t-ブチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン等の中から1種または2種以上を選択することができ、スチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等の中から1種または2種以上を選択することができ、ブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。好ま

しいジエン系ブロック共重合体の例としては、エポキシ基を含有するポリブタジエンブロックを有するSBS（スチレン-ブタジエン-スチレン）構造のブロック共重合体またはエポキシ基を含有するポリイソプレンブロックを有するSIS（スチレン-イソプレン-スチレン）構造のブロック共重合体等が挙げられる。上記ジエン系ブロック共重合体の具体例としては、例えばダイセル化学工業(株)から商品名「エポフレンド」市販されているもの（例えば、「エポフレンドA1010」）が挙げられる。

【0034】

上記の熱可塑性エラストマーやジエン系ブロック共重合体等の配合量は、カバー用の基材樹脂100重量部に対して、1～60重量部、好ましくは1～35である。1重量部より少ないとそれらを配合することによる打球時の衝撃低下等の効果が不十分となり、60重量部より多いとカバーが軟らかくなり過ぎて反発性が低下したり、またアイオノマーとの相溶性が悪くなつて耐久性が低下しやすくなる。

【0035】

本発明に用いられるカバーには、上記樹脂以外に必要に応じて、種々の添加剤、例えば二酸化チタン等の顔料、分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を添加してもよい。

【0036】

上記カバー(3)を被覆する方法についても、特に限定されるものではなく、通常のカバーを被覆する方法で行うことができる。カバー用組成物を予め半球殻状のハーフシェルに成形し、それを2枚用いてコアを包み、130～170℃で1～5分間加圧成形するか、または上記カバー用組成物を直接コア上に射出成形してコアを包み込む方法が用いられる。そして、カバー成形時に、必要に応じて、ボール表面にディンプルを形成し、また、カバー成形後、ペイント仕上げ、スタンプ等も必要に応じて施し得る。

【0037】

本発明では、打撃時にゴルフクラブのヘッドスピードの低いゴルファーでも高いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時にソフトで良好な打球感を有し、しかも高い反発特性

と高打出角化の実現により飛行性能を向上させたマルチピースソリッドゴルフボールを提供する。

【0038】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0039】

(i) 内層コア用球状未加硫成形物の作製

以下の表1および2(実施例)並びに表3(比較例)に示した配合の内層コア用ゴム組成物を混練し、押出成形して円筒状の未加硫成形物を得た。

【0040】

(ii) 外層コア用半球殻状加硫成形物の作製

以下の表1および2(実施例)並びに表3(比較例)に示した配合の外層コア用ゴム組成物を混練し、図2に示すような金型(5、6)内で、同表に示す加硫条件により加熱プレスすることによって、外層コア用の半球殻状加硫成形物(7)を得た。

【0041】

(iii) コアの作製

上記(i)で作製した内層コア用未加硫成形物(9)を、(ii)で作製した2つの外層コア用半球殻状加硫成形物(7)で挟んで、図3に示すような金型(8)内で、以下の表1および2(実施例)並びに表3(比較例)に示す加硫条件により加熱プレスすることによって、2層構造を有するコア(4)を作製した。得られたコア(4)の表面硬度を測定し、その結果を外層コアのJIS-C硬度による表面硬度として表6および7(実施例)並びに表8(比較例)に示した。更に、内層コアの直径および硬度(中心および表面)並びに外層コアの厚さを測定し、その結果を同表に示した。それらの結果から、内層コアの表面と中心との硬度差、外層コアの表面と内層コアの表面との硬度差を計算し、同表に示した。

【0042】

【表1】

		(重量部)						
		実施例						
		1	2	3	4	5	6	
(内層コア配合)								
BR-18 (注1-1)	100	100	100	100	100	100	100	
アクリル酸亜鉛	27	27	27	27	27	27	25	
酸化亜鉛	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.9	
ジクミルパーオキサイド	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
ジフェニルジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
(外層コア配合)								
BR-10 (注1-2)	20	20	20	20	20	20	20	
BR-11 (注1-3)	80	80	80	80	80	80	80	
メタクリル酸マグネシウム	25	25	25	—	25	25	25	
トリメチロールプロパン	—	—	—	—	—	—	—	
トリアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	
酸化マグネシウム	23	23	23	—	23	23	23	
アクリル酸亜鉛	—	—	—	15	—	—	—	
酸化亜鉛	—	—	—	30	—	—	—	
ジクミルパーオキサイド	2.0	2.0	2.0	1.3	2.0	2.0	2.0	
タングステン	54.5	54.5	54.5	21.3	54.5	54.5	54.5	
加硫条件：温度(°C) × 時間(分)								
外層コア予備成形		(°C)	150	150	150	145	150	150
		(分)	5	5	5	5	5	5
コア	1段目	(°C)	150	150	150	150	150	150
		(分)	25	25	25	25	25	25
	2段目	(°C)	165	165	165	165	165	165
		(分)	8	8	8	8	8	8

特平11-110809

【0043】

【表2】

(重量部)

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
(内層コア配合)						
BR-18 (注1-1)	100	100	100	100	100	100
アクリル酸亜鉛	30	27	27	27	27	27
酸化亜鉛	17.4	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
ジクミルパーオキサイド	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ジフェニルジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(外層コア配合)						
BR-10 (注1-2)	20	20	20	20	20	20
BR-11 (注1-3)	80	80	80	80	80	80
メタクリル酸マグネシウム	25	25	25	10	25	25
トリメチロールプロパン	—	—	—	—	—	—
トリアクリレート	—	—	—	—	—	—
酸化マグネシウム	23	23	23	23	23	23
アクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	—
酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—
ジクミルパーオキサイド	2.0	2.0	2.0	1.3	2.0	2.0
タンゲステン	54.5	54.5	54.5	49.5	54.5	54.5
加硫条件：温度(°C) × 時間(分)						
外層コア予備成形	(°C)	150	150	150	150	150
	(分)	5	5	5	5	5
コア	1段目	(°C)	150	160	140	150
		(分)	25	15	30	25
	2段目	(°C)	165	165	165	165
		(分)	8	8	8	8

【0044】

【表3】

(重量部)

	比較例					
	1	2	3	4		
(内層コア配合)						
BR-18 (注1-1)	100	100	100	100		
アクリル酸亜鉛	27	21	27	24		
酸化亜鉛	19.2	21.7	19.2	20.3		
ジクミルパーオキサイド	0.6	0.6	0.6	0.6		
ジフェニルジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5		
(外層コア配合)						
BR-10 (注1-2)	20	20	20	20		
BR-11 (注1-3)	80	80	80	80		
メタクリル酸マグネシウム	25	45.5	25	25		
トリメチロールプロパン トリアクリレート	—	17.8	—	—		
酸化マグネシウム	23	23	23	23		
ジクミルパーオキサイド	2.0	2.0	2.0	2.0		
タングステン	54.5	48.7	54.5	54.5		
加硫条件：温度(°C) × 時間(分)						
外層コア予備成形	(°C)	150	135	150	150	
	(分)	5	5	5	5	
コア	1段目	(°C)	150	150	140	150
		(分)	25	25	40	25
	2段目	(°C)	165	165	165	165
		(分)	8	8	8	8

【0045】

(注1-1) J S R (株)製のハイシスポリブタジエンゴム、商品名：B R - 18

(1,4 - シス - ポリブタジエン含量：96%)

(注1-2) J S R (株)製のハイシスポリブタジエンゴム、商品名：B R - 10

(1,4 - シス - ポリブタジエン含量：96%)

(注1-3) J S R (株)製のハイシスポリブタジエンゴム、商品名：B R - 11

(1,4 - シス - ポリブタジエン含量：96%)

【0046】

(iv) カバー用組成物の調製

以下の表4（実施例）および表5（比較例）に示した配合の材料を、二軸混練型押出機によりミキシングして、ペレット状のカバー用組成物を調製した。押出条件は、スクリュー径45mm、スクリュー回転数200rpm、スクリューL/D=35であり、配合物は押出機のダイの位置で150～260℃に加熱された。

【0047】

【表4】

(重量部)

カバー配合	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ハイミラン1555 (注2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ハイミラン1605 (注3)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	—	60
ハイミラン1702 (注4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ハイミラン1706 (注5)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	—	40
ハイミラン1855 (注6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
サーリン8945 (注7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	46	—
サーリン9945 (注8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37	—
サーリンAD8542 (注9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ペバックス2533 (注10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
エポフレンドA1010(注11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—

【0048】

【表5】

(重量部)

カバー配合	比較例			
	1	2	3	4
ハイミラン1555 (注2)	—	—	—	—
ハイミラン1605 (注3)	60	60	60	60
ハイミラン1702 (注4)	—	—	—	—
ハイミラン1706 (注5)	40	40	40	40
ハイミラン1855 (注6)	—	—	—	—
サーリン8945 (注7)	—	—	—	—
サーリン9945 (注8)	—	—	—	—
サーリンAD8542 (注9)	—	—	—	—
ペバックス2533 (注10)	—	—	—	—
エポフレンドA1010(注11)	—	—	—	—

【0049】

(注2)三井デュポンポリケミカル(株)製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=61、曲げ剛性率=300MPa
 (注3)三井デュポンポリケミカル(株)製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=62、曲げ剛性率=310MPa
 (注4)三井デュポンポリケミカル(株)製の亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=62、曲げ剛性率=150MPa
 (注5)三井デュポンポリケミカル(株)製の亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=60、曲げ剛性率=270MPa
 (注6)三井デュポンポリケミカル(株)製の亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸-アクリル酸イソブチル三元共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=54、曲げ剛性率=87MPa

(注7)デュポン社製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=63、曲げ剛性率=270MPa

(注8)デュポン社製の亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=61、曲げ剛性率=220MPa

(注9)デュポン社製のマグネシウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、ショアD硬度=44、曲げ剛性率=35MPa

(注10)アトケム(ATOCHEM)社製のポリエーテルアミド系熱可塑性エラストマー

(注11)ダイセル化学工業(株)製のエポキシ基を含有するポリブタジエンブロックを有するスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)構造のブロック共重合体、JIS-A硬度=67、スチレン/ブタジエン=40/60(重量比)、エポキシ含量約1.5~1.7重量%

【0050】

(実施例1~12および比較例1~4)

上記のカバー用組成物を、上記のように得られた2層構造を有するコア(4)上に直接射出成形することにより、表6および7(実施例)並びに表8(比較例)に示すカバー厚さを有するカバー層(3)を形成し、表面にペイントを塗装して、直径42.7mmを有するゴルフボールを作製した。得られたゴルフボールのボール初速度、打出角、スピンドル、飛距離および打球感を測定または評価し、その結果を表6および7(実施例)並びに表8(比較例)に示した。試験方法は後述の通り行った。

【0051】

(試験方法)

①硬度

(i) JIS-C硬度(コア) : JIS K 6301に規定されるスプリング式硬度計C型を用いて測定した。

(ii) カバーのショアD硬度: コアのまわりにカバーを被覆したゴルフボールにおいて、その表面の硬度をASTM-D 2240-68に規定されるスプリング式硬度計ショアD型を用いて23°Cの環境下で測定する。

【0052】

②飛行性能

ゴルフラボラトリーソ製スイングロボットにメタルヘッドウッド1番クラブ(

W#1、ドライバー) またはアイアン5番クラブ(I#5)を取付け、ゴルフボールをそれぞれヘッドスピード35m/秒または30m/秒で打撃し、ボール初速、打出角(打ち出された時のゴルフボールの発射角度)、飛距離としてキャリー(落下点までの距離)を測定し、打撃されたゴルフボールを連続写真撮影することによって打ち出し直後のスピンドル量を求めた。測定は、各ゴルフボールについて12回行って、その平均を算出し、各ゴルフボールの結果とした。

【0053】

③打球感

打撃時にゴルフクラブのヘッドスピードの高い(43m/秒以上)ゴルファーおよびヘッドスピードの低い(38m/秒以下)ゴルファーそれぞれ30人により、ウッド1番クラブ(W#1、ドライバー)、アイアン5番クラブ(I#5)での実打テスト、並びに全ゴルファー60人によるアイアン7番クラブとサンドウェッジによるアプローチおよびパターによる実打テストを行う。「打撃時の衝撃が小さく、反発感もあって打球感が良好」と答えたゴルファーの割合により評価する。評価基準は以下の通りである。また、△および×の場合には、打球感の悪かった理由についても記載した。

評価基準

- ◎ … 80%以上が打球感が良好と答えた
- … 60%以上80%未満が打球感が良好と答えた
- △ … 20%以上60%未満が打球感が良好と答えた
- × … 20%未満が打球感が良好と答えた
- H … 衝撃が大きくて打球感が悪い
- W … 重い感じで反発感が悪い

【0054】

(試験結果)

【表6】

実施例		1	2	3	4	5	6
内層コア直径 (mm)	35.6	36.6	37.2	37.2	37.6	37.2	
外層コア厚さ (mm)	1.3	0.8	0.5	0.5	0.3	0.5	
カバー厚さ (mm)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	
内層コア 硬度	中心硬度 (a) 表面硬度 (b)	68 78	68 78	68 78	68 78	68 78	66 76
(JIS-C)	硬度差 (b - a)	10	10	10	10	10	10
外層コア JIS-C 表面硬度 (c)	68	70	72	72	73	70	
硬度差 (c - b)	-10	-8	-6	-6	-5	-6	
カバーショアD硬度	70	70	70	70	70	70	
飛行性能							
W#1, 35m/秒	ボール初速 (m/秒)	50.5	50.6	50.6	50.7	50.6	50.6
	打出角 (°)	14.1	14.1	14.0	14.0	14.0	14.1
	スピニ量 (rpm)	2860	2810	2820	2830	2820	2780
	キャリー (ヤード)	164.5	165.2	165.3	165.4	164.9	165.2
I#5, 30m/秒	ボール初速 (m/秒)	43.7	43.8	43.8	43.8	43.8	43.7
	打出角 (°)	17.2	17.2	17.3	17.3	17.3	17.3
	スピニ量 (rpm)	3650	3600	3570	3570	3560	3540
	キャリー (ヤード)	133.8	134.5	134.8	134.8	134.8	134.9
打球感							
W#1, 高ヘッドスピード		○	◎	◎	◎	◎	◎
W#1, 低ヘッドスピード		◎	◎	◎	◎	◎	○
I#5, 高ヘッドスピード		◎	◎	◎	◎	○	◎
I#5, 低ヘッドスピード		◎	◎	◎	◎	◎	◎
アプローチ&パター		◎	◎	◎	◎	○	◎

【0055】

【表7】

実施例		7	8	9	10	11	12
内層コア直径(mm)	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	38.0	
外層コア厚さ(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
カバー厚さ(mm)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1.9	
内層コア 中心硬度(a)	71	63	73	68	68	68	
硬度 表面硬度(b)	81	78	78	78	78	78	
(JIS-C) 硬度差(b-a)	10	15	5	10	10	10	
外層コアJIS-C表面硬度(c)	75	72	72	63	72	72	
硬度差(c-b)	-6	-6	-6	-15	-6	-6	
カバーショアD硬度	70	70	70	70	66	70	
飛行性能							
W#1, 35m/秒	ボール初速(m/秒)	50.7	50.5	50.7	50.6	50.5	50.6
	打出角(°)	14.0	14.1	14.0	14.0	14.0	14.0
	スピンドル(rpm)	2800	2760	2830	2810	2850	2820
	キャリー(ヤード)	165.1	165.0	164.7	164.9	164.6	164.9
I#5, 30m/秒	ボール初速(m/秒)	43.9	43.8	43.8	43.7	43.6	43.7
	打出角(°)	17.2	17.3	17.2	17.2	17.2	17.3
	スピンドル(rpm)	3600	3510	3610	3620	3600	3560
	キャリー(ヤード)	134.4	134.7	134.4	134.2	134.0	134.5
打球感							
W#1, 高ヘッドスピード	○	○	○	○	○	○	◎
W#1, 低ヘッドスピード	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
I#5, 高ヘッドスピード	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
I#5, 低ヘッドスピード	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アプローチ&パター	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0056】

【表8】

比較例		1	2	3	4
内層コア直径(mm)		34.8	34.2	37.2	35.0
外層コア厚さ(mm)		1.7	2.0	0.5	2.0
カバー厚さ(mm)		2.3	2.3	2.3	1.9
内層コア 硬度(JIS-C)	中心硬度(a)	68	61	75	65
表面硬度(b)	78	71	76	75	
(JIS-C) 硬度差(b-a)	10	10	1	10	
外層コアJIS-C表面硬度(c)	66	88	70	64	
硬度差(c-b)	-12	17	-6	-11	
カバーショアD硬度	70	70	70	70	
飛行性能					
W#1, 35m/秒	ボール初速(m/秒)	50.4	50.5	50.5	50.2
	打出角(°)	13.9	14.1	13.8	13.9
	スピンドル(rpm)	2900	2870	2900	2810
	キャリー(ヤード)	164.1	164.7	163.2	163.3
I#5, 30m/秒	ボール初速(m/秒)	43.5	43.8	43.3	43.4
	打出角(°)	17.0	17.0	17.1	17.0
	スピンドル(rpm)	3700	3500	3680	3730
	キャリー(ヤード)	133.2	134.3	133.5	133.0
打球感					
W#1, 高ヘッドスピード	△W	△H	×H	×W	
W#1, 低ヘッドスピード	○	×H	△H	×W	
I#5, 高ヘッドスピード	○	○	×H	×W	
I#5, 低ヘッドスピード	○	×H	○	△	
アプローチ&パター	◎	×H	◎	◎	

以上の結果より、内層コアの直径、表面硬度および硬度分布、外層コアの厚さ、並びにコアの硬度分布を特定範囲に規定した実施例1～12の本発明のゴルフボールは、比較例1～5のゴルフボールに比べて、打撃時にゴルフクラブのヘッドスピードの高いゴルファーでも低いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時に非常にソフトで良好な打球感を有し、しかもヘッドスピードの低いゴルファーによる打撃時においても打出角が高く、飛距離が大きく、優れた飛行性能を有することがわかった。

【0058】

比較例1～5より優れた性能を有する上記実施例の内、外層コアの厚さを除いて同様の構成である実施例1、2、3および5を比べると、外層コアの厚さの大きい実施例1は若干ではあるが実施例2、3および5よりスピンド量が大きくなつて飛距離が低下している。また、外層コア用組成物に用いる共架橋剤としてアクリル酸亜鉛を用いた実施例4は、メタクリル酸マグネシウムを用いた実施例3と同等の優れた性能を示すが、成形時に外層コアの金型離型性が悪いものであった。

【0059】

これに対して、比較例1のゴルフボールは、外層コアの厚さが大きいため、打撃時にゴルフクラブのヘッドスピードの高いゴルファーによるドライバーでの打球感が重くなると共に、スピンド量が大きくて飛距離が短くなっている。比較例2のゴルフボールは、外層コアの厚さが大きいため打球感が硬くなり、また外層コアの表面硬度が内層コアの表面硬度より大きいため、特にショートアイアンクラブ、パターでの打撃時に打球感が硬く悪いものであった。

【0060】

比較例3のゴルフボールは、内層コアの中心硬度と表面硬度との硬度差が小さいため、硬く芯のある悪い打球感となり、打出角が小さくなつて飛距離が短くなっている。比較例4のゴルフボールは、外層コアの厚さが大きいため、打球感が重くて悪くなると共に、反発性能が劣り、またスピンド量が大きくて飛距離が短くなっている。

【0061】

【発明の効果】

本発明のマルチピースソリッドゴルフボールは、内層コアの直径、表面硬度および硬度分布、外層コアの厚さ並びにコアの硬度分布を特定範囲に規定することにより、打撃時のヘッドスピードの低いゴルファーでも高いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時にソフトで良好な打球感を有し、しかも高い反発特性と高打出角化の実現により飛行性能を向上させ得たものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のゴルフボールの1つの態様の概略断面図である。

【図2】 本発明のゴルフボールの外層コア成形用金型の1つの態様の概略断面図である。

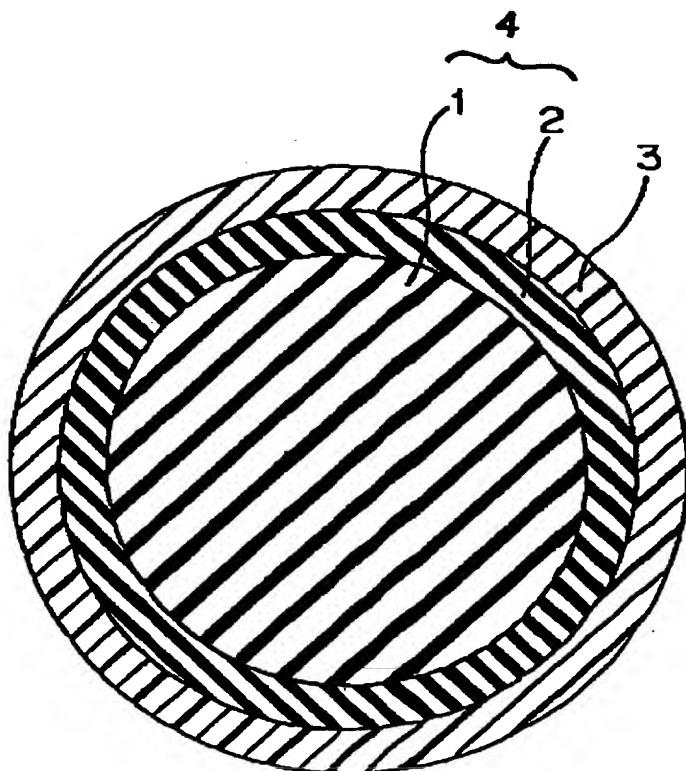
【図3】 本発明のゴルフボールのコア成形用金型の1つの態様の概略断面図である。

【符号の説明】

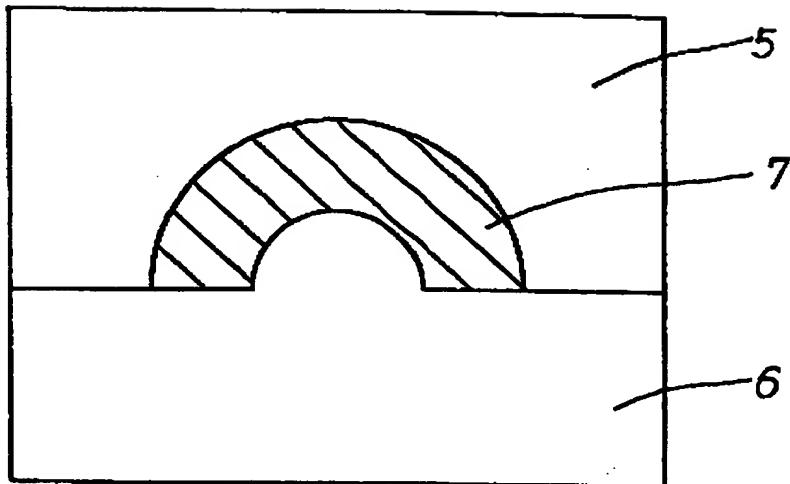
- 1 … 内層コア
- 2 … 外層コア
- 3 … カバー
- 4 … コア
- 5 … 半球状金型
- 6 … 中子金型
- 7 … 半球殻状外層コア
- 8 … コア成形用金型
- 9 … 未加硫内層コア

【書類名】 図面

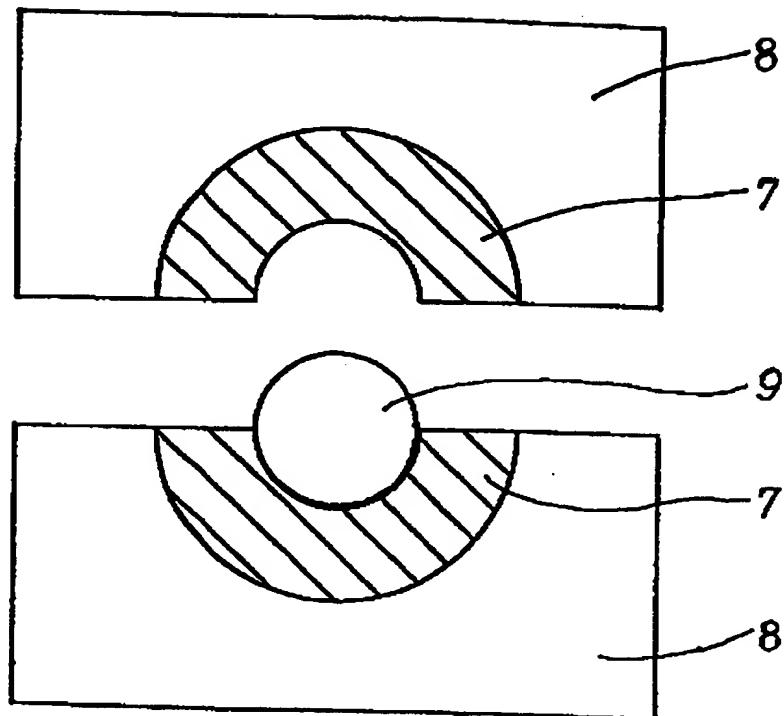
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明により、打撃時にゴルフクラブのヘッドスピードの低いゴルファーでも高いゴルファーであっても、ドライバーからアイアン、パターに至るまでのあらゆるゴルフクラブでの打撃時にソフトで良好な打球感を有し、しかも高い反発特性と高打出角化の実現により飛行性能を向上させたマルチピースソリッドゴルフボールを提供する。

【解決手段】 本発明は、内層コア(1)および外層コア(2)から成るコア(4)と該コア上に形成された1層以上のカバー(3)とから成り、該内層コア(1)が直径30~40.4mmおよびJIS-C硬度による表面硬度60~85を有し、JIS-C硬度による中心硬度が表面硬度より5~30だけ小さく、該外層コア(2)が厚さ0.2~1.3mmを有し、JIS-C硬度による表面硬度が該内層コアの表面硬度より2~30だけ小さいことを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000183233]

1. 変更年月日 1994年 8月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

氏 名 住友ゴム工業株式会社